

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-157815

(43)Date of publication of application : 12.06.2001

(51)Int.Cl.

B01D 53/28  
B01D 53/26  
B01J 20/18  
C01B 33/26  
C01B 37/00  
C01B 39/00  
C01B 39/02

(21)Application number : 2000-284216

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC  
DENSO CORP

(22)Date of filing : 19.09.2000

(72)Inventor : YANO KAZUHISA  
SASAKI ARIMICHI  
NAKAMURA TADASHI  
HORI MITSUMASA  
FUKUSHIMA YOSHIAKI  
SATO HIDEAKI

(30)Priority

Priority number : 11266136 Priority date : 20.09.1999 Priority country : JP

(54) POROUS BODY AND FABRICATION METHOD OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous body which has a high water-vapor adsorptivity even at a low vapor pressure.

SOLUTION: The concentration of a skeletal raw material of a porous body in a solution which is fabricated in the presence of a surface active agent is 0.4 mol/l or less, and the mole ratio of surfactant/skeletal raw material (as Si) is 0.05-50, and in such a solution, the skeletal raw material is condensed to obtain a condensation product and surfactant is removed from the condensation product, whereby a porous body which has a water-vapor adsorptivity of 0.1 g/g or less at a relative vapor pressure of 10% and has a water-vapor adsorptivity of 0.2 g/g or more at a relative vapor pressure of 28% can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-157815

(P2001-157815A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 0 1 D 53/28	1 0 1	B 0 1 D 53/28	4 D 0 5 2
53/26		53/26	1 0 1 A 4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/18		B 0 1 J 20/18	E 4 G 0 7 3
C 0 1 B 33/26		C 0 1 B 33/26	
37/00		37/00	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-284216(P2000-284216)	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22) 出願日	平成12年9月19日(2000.9.19)	(71) 出願人	000004260 株式会社デンソー 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(31) 優先権主張番号	特願平11-266136	(72) 発明者	矢野 一久 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
(32) 優先日	平成11年9月20日(1999.9.20)	(74) 代理人	100064344 弁理士 岡田 英彦 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低蒸気圧下においても高い水蒸気吸着能を備える、多孔体を提供する。

【解決手段】 界面活性剤の存在下、製造する多孔体の骨格原料の溶液中における濃度が0.4mol/l以下、界面活性剤/骨格原料 (Siとして) のモル比が0.05以上5.0以下である溶液中で、骨格原料を縮合させて縮合物を得る工程と、この縮合物から界面活性剤を除去する工程、とにより、相対蒸気圧が10%で0.1g/g以下、28%で0.2g/g以上の水蒸気吸着能を有する多孔体を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 骨格を有する多孔体であり、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%で0.1g/g以下、28%で0.2g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体。

【請求項2】 界面活性剤の存在下、製造する多孔体の骨格原料の溶液中における濃度が0.4mol/l以下、界面活性剤/骨格原料のモル比が0.05以上50以下である溶液中で、骨格原料を縮合させて縮合物を得る工程と、該縮合物から界面活性剤を除去する工程、とを備える、多孔体の製造方法。

【請求項3】 骨格を有する多孔体であり、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%で0.1g/g以下、28%で0.25g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体。

【請求項4】 骨格を有する多孔体であり、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が20%で0.1g/g以下、35%で0.35g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体。

【請求項5】 骨格を有する多孔体であり、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が25%で0.1g/g以下、40%で0.4g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体。

【請求項6】 骨格を有する多孔体であり、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が30%で0.1g/g以下、50%で0.48g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体。

【請求項7】 骨格を有する多孔体であり、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が40%で0.15g/g以下、60%で0.60g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体。

【請求項8】 pH10以上の水性溶媒下、界面活性剤と製造する多孔体の骨格原料とを混合して混合液を調製する工程と、この混合液に酸を添加して混合液のpHを9以上とする工程と、酸添加後の混合液から分離した固形分から界面活性剤を除去する工程、とを備える、多孔体の製造方法。

【請求項9】 骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%以上28%以下の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が、0.16g/g以上である、多孔体。

【請求項10】 前記水蒸気吸着量の差が、0.18g/g以上である、請求項9記載の多孔体。

【請求項11】 骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%で0.1g/g以下、25%で0.2g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体。

【請求項12】 骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%以上25%以下

の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が0.12g/g以上である、多孔体。

【請求項13】 製造しようとする多孔体の骨格原料の溶液中における濃度が0.4mol/l以下、界面活性剤/骨格原料のモル比が0.07以上25以下である溶液中で、前記骨格原料を縮合させる工程と、縮合物から界面活性剤を除去する工程と、縮合物を、酸又は3価以上の金属イオンと酸との塩の溶液に接触させる工程、とを備える多孔体の製造方法。

【請求項14】 前記3価以上の金属イオンは、Fe<sup>3+</sup>である、請求項13記載の方法。

【請求項15】 骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が8%で0.1g/g以下、18%で0.18g/g以上である、多孔体。

【請求項16】 骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が8%以上18%以下の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が0.12g/g以上である、多孔体。

【請求項17】 製造しようとする多孔体の骨格原料の溶液中における濃度が0.4mol/l以下、界面活性剤/骨格原料のモル比が0.07以上25以下である溶液中で、前記骨格原料を縮合させる工程と、縮合物から界面活性剤を除去する工程、とを備え、前記骨格原料は、金属元素としてSiとAlを含む、多孔体の製造方法。

【請求項18】 前記骨格原料におけるSiとAlとの合計モル数に対するAlのモル数の比は、0.0005～0.2である、請求項17記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、多孔体に関し、詳しくは、水蒸気吸着能に優れ、あるいは、特に低蒸気圧での水蒸気吸着能に優れたシリカ等からなる多孔体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 孔径1.5nm～30nmの細孔を有するシリカ多孔体が合成されてきている。J. Am. Chem. Soc., 114, 10834 (1992) USP5,256,277, USP5,334,368 には、界面活性剤とシリカゾルから細孔径の均一なシリカ多孔体の合成方法が記載されている。また、Bull. Chem. Soc. Japan., 69,1449(1996)は、界面活性剤と層状ケイ酸塩からのシリカ多孔体の製造が記載されている。また、特開平10-182144号公報には、アルキルアミンとアルコキシシランからの分子篩材料の製造方法が記載されている。

【0003】 低い相対蒸気圧下においても高い水蒸気吸着能を発揮するような多孔体としては、細孔径が小さく、しかも細孔径分布が均一であることが必要である。しかしながら、J. Am. Chem. Soc., 114, 10834 (1992) に報告されている方法では、界面活性剤がミセルを形成

し、それを鋳型として合成が進行するので、界面活性剤がミセルを形成しにくいオクチルトリメチルアンモニウムハロゲン化物及びデシルトリメチルアンモニウムハロゲン化物を用いて細孔径の小さいシリカ多孔体を合成するのは難しかった。また、Chem. Mater. 11, 1110 (1999) に報告されている方法では、界面活性剤が臨界ミセル濃度以上の条件で合成を行っているために、とくに、オクチルトリメチルアンモニウムハロゲン化物を用いた場合には、細孔径が大きな多孔体しか得られない。また、特開平10-182144号公報に報告されている方法では、電荷を持たないアルキルアミンを原料として用いており、シリカイオンとの比が均一な複合体を合成するのが難しい。このため、細孔径分布の均一なシリカ多孔体を合成することは難しかった。したがって、現在まで、低い相対蒸気圧下においても高い水蒸気吸着能を発揮する多孔体は得られていない。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明では、高い水蒸気吸着能を備える多孔体を提供すること、及びそのような多孔体の製造方法を提供することを、目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】上記した従来の課題を解決する手段として、本発明では、以下の多孔体を提供する。すなわち、第1の多孔体は、骨格を有する多孔体であり、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%で0.1g/g以下、28%で0.2g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体である。第2の多孔体は、骨格を有する多孔体であり、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%で0.1g/g以下、28%で0.25g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体である。第3の多孔体は、骨格を有する多孔体であり、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が20%で0.1g/g以下、35%で0.35g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体である。第4の多孔体は、骨格を有する多孔体であり、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が25%で0.1g/g以下、40%で0.4g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体である。第5の多孔体は、骨格を有する多孔体であり、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が30%で0.1g/g以下、50%で0.48g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体である。第6の多孔体は、骨格を有する多孔体であり、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が40%で0.15g/g以下、60%で0.60g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体である。また、第7の多孔体は、骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%以上28%以下の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が、0.16g/g以上である、多孔体、及び前記水蒸気吸着量の差が、0.18g/g以上である多孔体である。また、第

8の多孔体は、骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%で0.1g/g以下、25%で0.2g/g以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体である。また、第9の多孔体は、骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%以上25%以下の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が0.12g/g以上である、多孔体である。第10の多孔体は、骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が8%で0.1g/g以下、18%で0.18g/g以上である、多孔体である。第11の多孔体は、骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が8%以上18%以下の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が0.12g/g以上である、多孔体である。

【0006】また、本発明では、界面活性剤の存在下、製造する多孔体の骨格原料の溶液中における濃度が0.4mol/l以下、界面活性剤/骨格原料のモル比が0.05以上50以下である溶液中で、骨格原料を縮合させる、多孔体の製造方法を提供する。また、本発明では、pH10以上の水性溶媒下、界面活性剤と製造する多孔体の骨格原料とを混合して混合液を調製する工程と、この混合液に酸を添加して混合液のpHを9以上とする工程と、酸添加後の混合液から分離した固形分から界面活性剤を除去する工程、とを備える、多孔体の製造方法を提供する。これらの方法によれば、細孔径分布が均一でかつ細孔径の小さい多孔体を得ることができる。

【0007】本発明では、製造しようとする多孔体の骨格原料の溶液中における濃度が0.4mol/l以下、界面活性剤/骨格原料のモル比が0.1以上10以下である溶液中で、前記骨格原料を縮合させる工程と、縮合物から界面活性剤を除去する工程と、縮合物を、酸又は3価以上の金属イオンと酸との塩の溶液に接触させる工程、とを備える多孔体の製造方法を提供する。さらに、製造しようとする多孔体の骨格原料の溶液中における濃度が0.4mol/l以下、界面活性剤/骨格原料のモル比が0.1以上10以下である溶液中で、前記骨格原料を縮合させる工程と、縮合物から界面活性剤を除去する工程、とを備え、前記骨格原料は、金属元素としてSiとAlを含む、多孔体の製造方法を提供する。これらの方法によると、酸又は3価以上の金属と酸との塩の溶液に接触させる工程を備えること、又は、骨格原料の金属元素としてSiとAlを含むことにより、耐湿性の良好な多孔体を得ることができる。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の各多孔体は、それぞれ異なる水蒸気吸着能を有する。第1～第11の多孔体は、それぞれ以下の(1)～(11)の水蒸気吸着能を有している。これらの各水蒸気吸着能は、水蒸気吸着等温線に

において、それぞれ特定の相対蒸気圧における水蒸気吸着量によって特定される。

(1) 相対蒸気圧が10%で0.1g/g以下、28%で0.2g/g以上

(2) 相対蒸気圧が10%で0.1g/g以下、28%で0.25g/g以上

(3) 相対蒸気圧が20%で0.1g/g以下、35%で0.35g/g以上

(4) 相対蒸気圧が25%で0.1g/g以下、40%で0.4g/g以上

(5) 相対蒸気圧が30%で0.1g/g以下、50%で0.48g/g以上

(6) 相対蒸気圧が40%で0.15g/g以下、60%で0.60g/g以上

(7) 相対蒸気圧が10%以上28%以下の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が0.16g/g以上、好ましくは、0.18g/g以上

$$\ln(P/P_0) = -(2V\gamma \cos \theta) / rRT \quad (1)$$

ここで、 $V$ 、 $\gamma$ 及び $\theta$ は、それぞれ、吸着質液体のモル体積、表面張力、及び接触角を示し、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度を示している。

【0010】したがって、本発明において、水蒸気吸着等温線を得る場合、多孔体の表面を水和し、水分を除去した後に、一定温度で測定することが好ましい。水和処理により水の接触角が小さくなり毛管凝縮を起こす相対蒸気圧が小さくなり、また、試料と水との接触履歴によらないで再現性の良好な水蒸気吸着等温線を得ることができる。例えば、多孔体をイオン交換水に多孔体表面が水和される時間（好ましくは、少なくとも4時間、より好ましくは少なくとも8時間、さらに好ましくは少なくとも一晚）浸漬し、ろ過・真空乾燥することにより水分を除去した後、25℃で測定する。多孔体表面が水和されることにより、安定した水蒸気吸着等温線が得られる。

【0011】本多孔体は、水蒸気吸着等温線の測定に先んじて以下の前処理が行われていることが好ましい。すなわち、本前処理は、試料0.5gを水（イオン交換水）20mlに分散後、30分間超音波処理を行い、一晚静置し、ろ過により水を除去した後、一昼夜自然乾燥する。さらに、吸着等温線測定の直前に、25℃で10<sup>-1</sup>～10<sup>-6</sup>mmHgで3時間以上真空排気を行う。なお、多孔体に対して後述する耐熱水試験を実施する場合には、前記水に替えて、80℃の熱水が用いられる。本明細書における実施例及び比較例では、いずれも本前処理がなされている。

【0012】また、本多孔体のいずれも、以下の具体的な条件で水蒸気吸着等温線が測定されることが好ましい。例えば、日本ベル製のBELSORP 18を用いて、以下の条件で実施される。

試料温度 : 25℃

(8) 相対蒸気圧が10%で0.1g/g以下、25%で0.2g/g以上

(9) 相対蒸気圧が10%以上25%以下の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が0.12g/g以上

(10) 相対蒸気圧が8%で0.1g/g以下、18%で0.18g/g以上

(11) 相対蒸気圧が8%以上18%以下の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が0.12g/g以上

【0009】水蒸気吸着能は、水蒸気吸着等温線を測定することによって得られる。一般に、細孔内に吸着質が毛管凝縮により吸着する場合は、ケルビン (Kelvin) 式が成り立つ。ここでケルビン式とは、細孔半径 $r$ と、吸着質が毛管凝縮を起こす相対蒸気圧 ( $P/P_0$ ) の関係を示す式であり、下記 (1) 式で表される。

空気恒温槽温度 : 50℃

基準容量 : 180.98ml

平衡時間 : 500秒

本明細書の実施例及び比較例においては、いずれもこの条件が採用されている。

【0013】また、本発明の多孔体は、そのX線回折パターンにおいて、1nm以上の $d$ 値に相当する回折角度に1本以上のピークを持つことが好ましい。X線回折ピークはそのピーク角度に相当する $d$ 値の周期構造が試料中にあることを意味する。上記X線回折パターンは、細孔が1nm以上の間隔で規則的に配列した構造を反映したものである。すなわち、かかる回折パターンを有するメソ多孔体は、その回折パターンの示す構造の規則性から、細孔径に均一性があるといえる。

【0014】(細孔径分布) 本発明の多孔体は、細孔径分布曲線における中心細孔直径の±40%の細孔範囲に全細孔容積の60%以上が含まれることが好ましい。細孔径分布曲線は、次のようにして求められる。細孔径分布曲線とは、例えば細孔容積 ( $V$ ) を細孔直径 ( $D$ ) で微分した値 ( $dV/dD$ ) を細孔直径 ( $D$ ) に対してプロットした曲線を言う。その細孔分布曲線の $dV/dD$ 値が最も大きくなる（最大ピークを示す）細孔直径を中心細孔直径という。細孔径分布曲線は、例えば窒素ガスの吸着量測定により得られる吸着等温線から種々の計算式で導かれる。吸着等温線の測定法を以下に例示する。この方法において最もよく用いられるガスは窒素である。

【0015】まず、多孔体を、液体窒素温度（-196℃）に冷却して、窒素ガスを導入し、その吸着量を定容量法あるいは重量法で求める。導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットすることにより吸着等温線を作成する。この

吸着等温線から、Cranston-Inklay法、Dollimore-Heal法、BJH法等の計算式により、細孔径分布曲線を求めることができる。そして、例えば、細孔径分布曲線における最大のピークが3.00nmにある場合、中心細孔径は3.00nmとなる。このとき、「細孔径分布曲線における中心細孔径の±40%の細孔径範囲に全細孔径容積の60%以上が含まれる」とは、細孔径が1.80~4.20nmの範囲にある細孔径の容積の総計が、全細孔径容積（ガス吸着法で測定できる上限の50nm以下の孔径を備える細孔径全体の容積）の60%以上を占めているということである。具体的には、細孔径分布曲線における細孔径1.80nm~4.20nmにある細孔径の細孔径容積の積分値が、曲線の全積分値の60%以上を占めているということである。このような「細孔径分布曲線における最大ピークを示す細孔径の±40%の範囲に全細孔径容積の60%以上が含まれる」メソ多孔体は、実質的には細孔径が十分に均一であることを意味するものである。

【0016】本発明の多孔体の細孔径の形態は、1次元的にトンネル状に伸びたものや、3次元的に箱状あるいは球状の細孔径が結合したもの等を挙げることができる。また、本発明の多孔材料の細孔径構造としては、2次元ヘキサゴナル構造、3次元ヘキサゴナル（P6mm, P63/mmc）、キュービック（Ia3d, Pm3n）、ラメラ、不規則構造などがあるが、これらに限定されないで、各種構造の多孔材料を包含する。

【0017】本発明の多孔材料の形態としては、粉末、顆粒、支持膜、自立膜、透明膜、配向膜、球状、繊維状、基板上のパニング、μmサイズの明瞭な形態をもつ粒子などを挙げることができる。

【0018】本発明の多孔体としては、例えば、金属酸化物の重合した骨格、典型的には、シリケート骨格を有する多孔体（シリカ多孔体）を挙げることができる。本多孔体は、かかる金属-酸素結合が網目状となって、全体として多孔体を構成している。例えば、シリケート骨格におけるケイ素原子に代えて、アルミニウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、スズ、ハフニウム、マグネシウム、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、鉛、バナジウム等の他の金属原子を有する骨格を有する多孔体も挙げることができる。また、シリケート骨格あるいは上記他の金属原子と酸素原子との結合を含む骨格中に、上記他の金属原子あるいはケイ素原子を含む、骨格を有する多孔体も使用できる。

【0019】なお、本多孔体の基本骨格について説明したが、かかる基本骨格を構成する原子に結合する側鎖部分には、各種金属原子、有機官能基、無機官能基が付加されていてもよい。例えば、チオール基、カルボキシル基、メチル基やエチル基等の低級アルキル基、フェニル基、アミノ基、ビニル基等を有するものが好ましい。

【0020】本発明の多孔体は、界面活性剤の存在下、製造しようとする多孔体の骨格原料の溶液中における濃度が0.4mol/l以下、界面活性剤/骨格原料のモル比が0.05以上50以下の範囲である溶液中で、骨格原料を縮合させ、その後、該縮合物から界面活性剤を除去することによって得られる。骨格原料の溶液中の濃度が0.4mol/lを超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎる傾向があり、前記モル比が0.05未満であると、細孔径の形成が不完全であり、50を超えると、細孔径の均一性が低下するからである。例えば、層状のシリケート（カネマイト等）を骨格原料として、界面活性剤の溶液中で縮合させることによって形成することができる（製造方法（1））。また、ケイ酸ナトリウム、シリカ、あるいはアルコキシシラン等の骨格原料を界面活性剤の溶液中で縮合させることによって形成することもできる（製造方法（2））。以下、本発明の多孔体を得るのに好ましい製造方法（1）及び（2）について説明する。

#### 【0021】多孔体の製造方法（1）

上記層状シリケート等の層状体を骨格原料として用いる方法について説明する。以下、典型例としてシリケート骨格の多孔体製造方法について説明する。骨格原料として使用できる層状シリケートとしては、カネマイト（ $\text{NaHSi}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、ジケイ酸ナトリウム結晶（ $\alpha, \beta, \gamma, \delta\text{-NaSi}_2\text{O}_7$ ）、マカタイト（ $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）、アイアライト（ $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）、マガディアイト（ $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）、ケニヤイト（ $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）等からなる群から選択される少なくとも1種あるいは2種以上を使用することができる。

【0022】また、その他の層状シリケートとして、例えば、セピオライト、モンモリロナイト、パーミキュライト、雲母、カオリナイト、ス멕タイトのような粘土鉱物を酸性水溶液で処理してシリカ以外の元素を除去したものも使用できる。さらに、層状シリケート以外の水ガラス、ガラス、無定型ケイ酸ナトリウム、シリコンアルコキシド（テトラエチルオルトシリケート等）等からなる群から選択される1種または2種以上を使用することができる。

【0023】一方、この方法で使用できる界面活性剤は、特に制限はない。一般的には、陽イオン性、陰イオン性あるいは非イオン性である各種の界面活性剤を用いることができる。典型的には、アルキルトリメチルアンモニウム（ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ; nは2~18の整数）、アルキルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウム、ベンジルアンモニウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物あるいは水酸化物等の陽イオン性界面活性剤が使用できる。また、この他、脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤等が用いられる。特に、相対蒸気

圧が10%で0.1g/g以下、28%で0.2g/g以上の水蒸気吸着能を有する多孔体を得ようとする場合、アルキルトリメチルアンモニウムが特に好ましく、アルキル鎖の炭素数(上記式中のn)が8であるアルキルトリメチルアンモニウムがさらに好ましい。ハロゲン化物の場合、ハロゲン原子は、塩素あるいは臭素であることが好ましい。なお、界面活性剤は、これらのうち1種類でも、あるいは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0024】上記した層状シリケートと界面活性剤とは、酸またはアルカリ条件下において混合され、層状シリケートが部分的に縮合される。界面活性剤は、溶液中において臨界ミセル濃度以下の濃度であることが好ましい。臨界ミセル濃度以下の希薄な界面活性剤濃度であると、層状シリケート表面のSiO<sub>2</sub>-とイオン結合した界面活性剤だけが鋳型となると考えられ、ミセルを鋳型とした場合に較べて余分な界面活性剤が除けるため、細孔径が小さく、規則正しい構造が形成されやすい。

【0025】例えば、オクチルトリメチルアンモニウムハライドの場合、温度にもよるが、0.05mol/l～0.15mol/lの範囲であることが好ましい。0.05mol/l未満であると、細孔の形成が不完全であり、0.15mol/lを超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。より好ましくは、0.075～0.13mol/lである。

【0026】一方、層状シリケート等の骨格原料の溶液中における濃度は、0.0055mol/l～0.33mol/lであることが好ましい。0.0055mol/l未満であると細孔径の均一性が損なわれるからであり、0.33mol/lを超えると細孔の形成が不完全であるからである。なお、本明細書において、骨格原料の濃度は、骨格原料を、その骨格原料が構成する金属酸化物骨格中の金属原子のモル数を基準として算出される。シリケート骨格を得るための骨格原料の場合、Siのモル数を基準とする。例えば、ジケイ酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の場合、当該金属原子をSiとし、Siのモル数に換算される。すなわち、ジケイ酸ナトリウム1モルは、Si換算では2モルとなる。より好ましくは、0.05～0.2mol/lである。さらに、この反応系において、界面活性剤と骨格原料のモル比(界面活性剤のモル数/骨格原料の骨格構成金属原子のモル数)は、0.15～36であることが好ましい。0.15未満であると、細孔の形成が不完全であり、36を超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。より好ましくは、1～20である。

【0027】この反応系を構成する溶媒は、好ましくは水である。他に、水と混合するアルコール等の有機溶媒を混合した混合溶媒も使用できる。

【0028】縮合反応は、上記層状シリケートを分散させた溶液を30～100℃(より好ましくは60～80

℃、さらに好ましくは70～80℃)の加熱条件下で行うことが好ましく、また反応時間は2～24時間とすることが好ましい。また、加熱反応中は分散溶液を攪拌するほうが好ましい。分散溶液のpHは縮合反応中の初期の段階(典型的には1～5時間)は10以上に調整するのが好ましく、その後(典型的には1時間以上経過後)は10以下とするのがよい。pH制御は水酸化ナトリウムのようなアルカリおよび塩酸のような酸によって行われ得る。このようなpH制御により、結晶性および耐熱性に優れた多孔体を得ることができる。なお、上記カネマイトはアルカリ性であるので溶媒が水の場合には、通常、特に処理を施さずとも分散溶液のpHは10以上となり得る。

【0029】このような脱水縮合反応を行うことによって、使用した界面活性剤をテンプレートとしたメソ孔を有する構造体(メソ多孔体前駆体)が形成される。而して、縮合反応終了後、分散液より固形生成物(メソ多孔体前駆体)を濾過・回収する。ここで、得られた固形生成物を脱イオン水で繰り返し洗浄することが好ましい。洗浄後、固形生成物を乾燥するとよい。その後、好ましくは550℃以上の温度で焼成処理するか或いは塩酸/エタノール溶液等による浸漬処理(H<sup>+</sup>置換処理)することにより、テンプレートとして前駆体細孔内に取り込まれていた界面活性剤を除去することができる。例えば、陽イオン性の界面活性剤を使用した場合は、少量の塩酸を添加したエタノール中に固形生成物を分散させ、50～70℃で加熱しながら攪拌を行う。陰イオン性の界面活性剤であれば、陰イオンを添加した溶媒中で界面活性剤が抽出され得る。また、非イオン性の界面活性剤の場合は、溶媒だけで抽出される。なお、上記焼成処理を行う場合には、着火防止のため不活性ガス(窒素等)雰囲気で行うのが好ましい。しかし、この場合でも焼成処理の終期には空気等の酸化雰囲気にしたほうがカーボン等の残存防止の観点から好ましい。

【0030】以上の処理工程により、テンプレートが除去された部分がすなわち細孔となり、所望する多孔体が合成され得る。

【0031】なお、層状体を使用する多孔体製造方法では、Si以外の元素を含む基本骨格を有する層状体を用いて、このような基本骨格を有する多孔体を製造することもできる。上記多孔体にSi以外の元素を添加する方法として、(1)原料である層状シリケート中に予めSi以外の元素を組み込む方法(即ち他の元素を含む層状シリケートを使用する方法)、(2)メソ多孔体の合成中に他元素を含む物質を添加する方法が挙げられる。このようなSi以外の元素(例えば、アルミニウム)を付与するためには、硝酸アルミニウムやアルミン酸ナトリウム等を用いることができる。なお、本製造方法で得られる多孔体は、Cranston-Inklay法やBJH法等によって得られる中心細孔直径が、1.3～1.8nmであること

が好ましい。

#### 【0032】多孔体の製造方法(2)

次に、本発明の多孔体を得るのに適した、他の製造方法について説明する。以下、本発明の多孔体を得るのに好ましい多孔体の製造方法について説明する。この方法では、骨格原料として、ケイ酸ナトリウム、シリカ、あるいはアルコキシシラン等の骨格原料を界面活性剤の溶液中で縮合させる。

【0033】骨格原料としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシランが用いられることが多い。好ましくは、炭素数1~4のアルコキシ基を3個あるいは4個有する、テトラアルコキシシランあるいはアルキルアルコキシシランである。これらのアルコキシシランは、1種類あるいは2種類以上を組み合わせることもできる。好ましくはテトラアルコキシシランであり、炭素数1~3のアルコキシ基を備えるテトラアルコキシシランである。典型的には、テトラエトキシシランやテトラメトキシシランである。本製造法に使用する界面活性剤としては、上述の層状シリケートを用いる層間架橋製造法で例示した界面活性剤が好ましく使用できる。特に好ましいのは、オクチルトリメチルアンモニウムハライドおよびデシルトリメチルアンモニウムハライドである。ハライドは、好ましくは、塩素あるいは臭素であり、より好ましくは臭素である。

【0034】上記したアルコキシシランと界面活性剤とは、酸またはアルカリ条件下において、混合され、縮合される。反応系の溶媒は、水、あるいは水とアルコール等の水と混合する有機溶媒との混合溶媒であることが好ましい。このような有機溶媒として、好ましくはメタノールである。反応系のpH制御は水酸化ナトリウムのようなアルカリおよび塩酸のような酸によって行う。陽イオン性界面活性剤を用い、アルカリ下の反応系を形成することが好ましい。水のみでの反応系の場合、pH10以上のアルカリ下で反応させた後、さらに、塩酸等の酸で中和してpHを9以下とすることが好ましい。より好ましくはpH8以下とする。また、水/アルコールの反応系の場合、pH10以上のアルカリ下での反応後、特に酸で中和しなくてもよく、そのまま反応させることにより、縮合は進行する。

【0035】水/アルコールの混合液の反応系におけるメタノール等のアルコールの混合比率は、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを用いる場合には、20wt%以下であることが好ましく、デシルトリメチルアンモニウム(ハライド)を用いる場合には、10~40wt%である。

【0036】界面活性剤の濃度は、オクチルトリメチルアンモニウムハライドの場合は、臨界ミセル濃度以下であることが好ましい。例えば、オクチルトリメチルアン

モニウムハライドを水のみを反応溶媒として用いる場合、0.05mol/l以上0.15mol/l以下であることが好ましい。0.05mol/l未満であると、細孔の形成が不完全であり、0.15mol/lを超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。より好ましくは、0.13mol/l以下である。また、水/メタノール混合溶媒を用いる場合には、0.1mol/l以上0.5mol/l以下であることが好ましい。0.1mol/l未満であると、細孔の形成が不完全だからであり、0.5mol/lを超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。より好ましくは、0.12~0.2mol/lである。また、デシルトリメチルアンモニウムハライドを水/メタノール混合溶媒を用いる場合には、0.01mol/l以上0.15mol/l以下であることが好ましい。0.01mol/l未満であると細孔の形成が不完全であり、0.15mol/lを超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。より好ましくは、0.03~0.1mol/lである。

【0037】骨格原料の濃度は、界面活性剤の濃度によっても異なるが、0.01mol/l以上0.2mol/l以下であることが好ましい。0.01mol/l未満では、生成粒子が非常に微小であり、回収が困難であり、0.2mol/lを超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎるからである。特に、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを水のみを反応溶媒として用いる場合には、骨格原料の濃度は、0.01mol/l以上0.2mol/l以下であることが好ましい。0.01mol/l未満では、生成粒子が非常に微小であり、回収が困難であり、0.2mol/lを超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎるからである。より好ましくは、0.05~0.12mol/lである。また、界面活性剤/骨格原料(骨格構成金属原子のモル数に換算したもの)のモル比は、0.07以上50以下であることが好ましい。より好ましくは、3~20である。

【0038】また、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを、水/メタノール混合溶媒中で用いる場合には、骨格原料の濃度は、0.02mol/l以上0.15mol/l以下であることが好ましい。0.02mol/l未満では、生成粒子が非常に微小であり、回収が困難であり、0.15mol/lを超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎるからである。より好ましくは、0.05~0.11mol/lである。また、界面活性剤/骨格原料(典型的にはSi)のモル比は、0.6~25であることが好ましく、より好ましくは、1.5~10である。

【0039】さらに、デシルトリメチルアンモニウムハライドを水/メタノール混合溶媒中で用いる場合には、0.01mol/l以上0.15mol/l以下であることが好ましい。0.01mol/l未満では、生成粒子が非常に微小であり、回収が困難であり、0.15m



0.1/lを超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎるからである。より好ましくは、0.02~0.11 mol/lである。また、界面活性剤/骨格原料（典型的にはSi）のモル比は、0.07~15であることが好ましく、より好ましくは、0.5~10である。

【0040】反応時の温度は、-50℃~100℃の範囲である。反応系が水のみを溶媒とする場合、好ましくは60℃~80℃の範囲である。また、反応系が、水/メタノール混合溶媒の場合、室温でもよい。反応時間は反応系によって適宜異なり得るが、典型的には1時間~48時間またはそれ以上の時間行ってもよい。例えば、水のみを反応系溶媒とする場合、pH10以上で1時間以上、pH9以下（より好ましくは、pH8以下）で3時間以上とするのが好ましい。いずれのpH下においても攪拌することが好ましい。縮合反応後、生成した沈殿あるいはゲル状態の固形分を濾過し、洗浄し、乾燥し、さらに、上述の焼成処理またはH<sup>+</sup>置換処理と同様の処理を行うことによって、界面活性剤を除去することによって多孔体を得ることができる。すなわち、焼成による方法では、固形生成物を300~1000℃（好ましくは400~700℃）に加熱する。加熱時間は30分以上が好ましい。完全に有機物を除去するためには1時間以上加熱することが特に好ましい。なお、上記と同様、焼成処理は着火防止のために400℃程度までは不活性ガス（窒素等）雰囲気で行うのが好ましい。

【0041】一方、アルコール等でH<sup>+</sup>置換処理する方法では、界面活性剤の溶解度が大きい溶媒に少量の界面活性剤と同電荷のイオン成分を添加した溶液に固形生成物を分散、攪拌した後に固形成分を回収することにより行う。上記溶媒としては例えばエタノール、メタノール、アセトン等を用いることができる。

【0042】なお、この製造方法においても、Si以外の元素（例えば金属元素）を含む基本骨格からなる多孔体を製造することもできる。典型的には、基本骨格を形成する原料物質として上記ケイ酸ソーダ、シリカ、あるいはアルコキシシランとともに他の元素を含む化合物を加えて上記縮合反応を行うことによって実現される。

【0043】これらの製造方法（1）及び（2）によれば、細孔径が小さく、かつ細孔径分布が均一な多孔体を得ることができる。得られた多孔体が細孔径が小さくかつ細孔径分布が均一であることにより、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%で水蒸気吸着量が0.1g/g以下であり、28%で0.2g/g以上（好ましくは0.25g/g以上）の水蒸気吸着特性を有する多孔体を得ることができる。また、骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%以上28%以下の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が、0.16g/g以上（好ましくは、0.18g/g以上）である多孔体を得ることができる。なお、本製造方法で得られる多孔体は、Cranston-I

nklay 法やBJH 法等によって得られる中心細孔径が、1.3~1.8nmであることが好ましい。

#### 【0044】多孔体の製造方法（3）

また、本発明では、pH10以上の水性溶媒下、界面活性剤と骨格原料とを混合する工程と、この混合液に酸を添加して混合液のpHを9以上とする工程と、酸添加後の混合液から分離された固形分から界面活性剤を除去する工程、とを備える、シリカ多孔体の製造方法も提供する。

【0045】この製造方法も、上記製造方法（1）及び（2）における、界面活性剤と多孔体骨格原料の縮合反応系におけるpH制御を特徴とする。すなわち、上記製造方法（1）及び（2）における反応系において、界面活性剤と骨格原料とを、第1の段階ではpH10以上の条件下で混合し、その後、第2の段階では酸を添加してpHを低下させるが、pHを9以上とする。

【0046】本製造方法における、界面活性剤は、製造方法（1）及び（2）で挙げたものを同様に使用できる。好ましくは、アルキルトリメチルアンモニウム（ $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3$ ；nは2~18の整数）であり、好ましくは、炭素数8~18のアルキルトリメチルアンモニウムハライドであり、特に、オクチルトリメチルアンモニウムハライド、デシルトリメチルアンモニウムハライド、ドデシルトリメチルアンモニウムハライド、テトラデシルアンモニウムハライド、ヘキサデシルアンモニウムハライド（これらのいずれにおいても、ハロゲン原子は、塩素あるいは臭素が好ましい。）を用いる。また、反応系の溶媒も製造方法（1）及び（2）と同様に使用できる。好ましくは、水のみを反応系溶媒として使用する。

【0047】界面活性剤の濃度は、具体的には、0.05mol/l以上0.5mol/l以下であることが好ましい。オクチルトリメチルアンモニウムハライドの場合、0.05mol/l以上0.3mol/l以下であることが好ましい。0.05mol/l未満であると、細孔の形成が不完全であり、0.3mol/lを超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。また、デシルトリメチルアンモニウムハライド、ドデシルトリメチルアンモニウムハライド、テトラデシルアンモニウムハライド、及びヘキサデシルアンモニウムハライドの場合、いずれも、0.05mol/l以上0.5mol/l以下であることが好ましい。0.05mol/l未満であると、細孔の形成が不完全であり、0.5mol/lを超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。

【0048】骨格原料としても、製造方法（1）及び（2）で挙げたものと同様のものを使用できる。すなわち、層状シリケートや、各種アルコキシシラン等を用いることができる。具体的には、カネマイト、ケイ酸ナトリウム、ジケイ酸ナトリウム、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシランやア

ルキルアルコキシシラン等である。また、製造方法

(1) 及び (2) で挙げた好ましい骨格原料を本製造方法においても同様に好ましいものとして使用できる。

【0049】骨格原料の濃度は使用する界面活性剤の種類によって異なるが、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを用いる場合、 $0.0055\text{mol/l}$ 以上 $0.33\text{mol/l}$ 以下であることが好ましい。 $0.0055\text{mol/l}$ 未満では、生成粒子が非常に微小であり、回収が困難であり、 $0.3\text{mol/l}$ を超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎるからである。デシルトリメチルアンモニウムハライド、ドデシルトリメチルアンモニウムハライド、テトラデシルアンモニウムハライド、及びヘキサデシルアンモニウムハライドを用いる場合、いずれも $0.0055\text{mol/l}$ 以上 $1\text{mol/l}$ 以下であることが好ましい。 $0.0055\text{mol/l}$ 未満では、生成粒子が非常に微小であり、回収が困難であり、 $1\text{mol/l}$ を超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎるからである。また、いずれの場合においても、界面活性剤/骨格材料(骨格構成金属原子のモル数に換算したもの)のモル比は、 $0.15$ 以上 $36$ 以下であることが好ましい。 $0.15$ 未満であると、細孔の形成が不完全であり、 $36$ を超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。

【0050】反応の第1段階におけるpH制御は、従来と同様、pHを $10$ 以上とする。反応系そのものがかかるpH条件を備える場合以外、塩酸等の酸あるいは水酸化ナトリウム等のアルカリを添加することにより、pHを調整する。水のみを反応系溶媒とする場合、骨格原料と界面活性剤の添加のみ(反応系そのもの)で、pH $10$ 以上の条件を充足する場合もある。水のみを反応系溶媒とする場合、上記した本製造方法における好ましい界面活性剤及び骨格原料の濃度範囲においては、反応系そのものがpH $10$ 以上となることがある。第1の段階は、1時間から10数時間、好ましくは3時間以上維持する。この間、混合液を静置してもよいが、攪拌することが好ましい。温度は、室温から $100^\circ\text{C}$ 程度とすることができるが、好ましくは、 $50^\circ\text{C}$ 以上である。より好ましくは、 $60^\circ\text{C}$ 以上とする。

【0051】反応の第2の段階でのpH制御は、酸を添加してpHを $9$ 以上の範囲で低下させる。好ましくは、pH $9.5$ 以上である。このpH制御の上限のpHは、第1の段階でのpHより低いpHであればよい。好ましくは $10.5$ 以下である。このように第2段階でpHを $9$ 以上に制御することにより、細孔の規則性が向上し、水蒸気吸着能が向上する。添加する酸は塩酸等が好ましい。

【0052】第2の段階においてpHを調整した状態を、1時間から10数時間、好ましくは3時間以上維持する。この間、混合液を静置してもよいが、攪拌することが好ましい。温度は、室温から $100^\circ\text{C}$ 程度とするこ

とができるが、好ましくは、 $50^\circ\text{C}$ 以上である。より好ましくは、 $60^\circ\text{C}$ 以上とする。

【0053】これらの工程を経ることにより、混合液中には、固形分が得られる。この固形分を濾過、洗浄等して回収し、製造方法(1)及び(2)と同様に、乾燥し、界面活性剤を除去することにより、多孔体を得ることができる。

【0054】この方法によれば、反応系の第2段階でpHを $9$ 以上に調整した状態で、界面活性剤と骨格原料とを縮合させることにより、細孔径分布の均一な多孔体を得ることができる。したがって、例えば、界面活性剤としてオクチルトリメチルアンモニウムハライドを用いた場合には、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が $10\%$ で $0.1\text{g/g}$ 以下、同 $28\%$ で $0.25\text{g/g}$ 以上の水蒸気吸着能を有する多孔体を得ることができる。また、骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が $10\%$ 以上 $28\%$ 以下の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が、 $0.18\text{g/g}$ 以上(好ましくは、 $0.23\text{g/g}$ 以上)である多孔体を得ることができる。

【0055】また、界面活性剤としてデシルトリメチルアンモニウムハライドを用いた場合には、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が $20\%$ で $0.1\text{g/g}$ 以下、同 $35\%$ で $0.35\text{g/g}$ 以上の水蒸気吸着能を有する多孔体を得ることができる。また、界面活性剤としてドデシルトリメチルアンモニウムハライドを用いた場合には、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が $25\%$ で $0.1\text{g/g}$ 以下、同 $40\%$ で $0.40\text{g/g}$ 以上の水蒸気吸着能を有する多孔体を得ることができる。また、界面活性剤としてテトラデシルトリメチルアンモニウムハライドを用いた場合には、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が $30\%$ で $0.1\text{g/g}$ 以下、同 $50\%$ で $0.48\text{g/g}$ 以上の水蒸気吸着能を有する多孔体を得ることができる。また、水蒸気吸着等温線において、界面活性剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムハライドを用いた場合には、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が $40\%$ で $0.15\text{g/g}$ 以下、同 $60\%$ で $0.60\text{g/g}$ 以上の水蒸気吸着能を有する多孔体を得ることができる。

【0056】多孔体の製造方法(4)

また、本発明では、界面活性剤と骨格原料を縮合して得た縮合物から界面活性剤を除去した後、得られた焼成体(多孔体)を酸又は3価以上の金属イオンと酸との塩の溶液に接触させる工程を備える方法も提供する。この方法によると、得られる多孔体の耐湿性や耐熱水性が向上され、これにより、熱水(典型的には、 $80^\circ\text{C}$ の熱水)処理後の多孔体においても、低い相対蒸気圧において高い水蒸気吸着能を有する材料を得ることができる。なお、理論的に拘束されるものではないが、かかる耐湿性あるいは耐熱水性の向上は、骨格における結合、具体的

には金属元素と酸素との結合（典型的には、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合）が、前記酸処理あるいは塩処理により強化されるためであると考えられる。また、加水分解反応を受けにくくなるためであると考えられる。

【0057】本発明は、上記した製造方法（1）及び（2）のいずれにも適用できるが、好ましくは、製造方法（2）に適用される。したがって、骨格原料については、製造方法（1）及び（2）に記載の原料を使用することができるが、好ましくは、製造方法（2）に使用される骨格原料を使用でき、より好ましくは、テトラアルコキシシランやアルキルアルコキシシランを骨格原料とし、さらに好ましくは、炭素数1～4のアルコキシ基を3個あるいは4個有するテトラアルコキシシランあるいはアルキルアルコキシシランであり、特に好ましくはかかるアルコキシ基を備えるテトラアルコキシシランを使用できる。典型的には、テトラエトキシシランやテトラメトキシシランである。また、界面活性剤についても、製造方法（1）及び（2）に記載の界面活性剤を使用することができるが、好ましくは、アルキルトリメチルアンモニウム化合物を用いることが好ましく、より好ましくは、オクチルトリメチルアンモニウムハライド又はデシルトリメチルアンモニウムハライドを使用する。ハライドは、塩素あるいは臭素であることが好ましい。

【0058】反応系における界面活性剤の濃度は、特に限定しないが、オクチルトリメチルアンモニウムハライドの場合は、臨界ミセル濃度以下であることが好ましい。臨界ミセル濃度以下であると、均一で孔径の小さい細孔を有する多孔体が得られやすいからである。例えば、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを水のみを反応溶媒として用いる場合、 $0.05\text{mol/l}$ 以上 $0.15\text{mol/l}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.13\text{mol/l}$ 以下である。また、水/メタノール混合溶媒を用いる場合には、 $0.1\text{mol/l}$ 以上 $0.5\text{mol/l}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.12\sim 0.2\text{mol/l}$ である。

【0059】また、デシルトリメチルアンモニウムハライドを水/メタノール混合溶媒を用いる場合には、 $0.01\text{mol/l}$ 以上 $0.15\text{mol/l}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.03\sim 0.1\text{mol/l}$ である。

【0060】骨格原料の反応系における濃度は特に限定しないが、 $0.4\text{mol/l}$ 以下であることが好ましく、 $0.01\text{mol/l}$ 以上 $0.2\text{mol/l}$ 以下であることがより好ましい。また、界面活性剤/骨格原料（骨格構成金属原子のモル数に換算したもの、典型的にはSi）のモル比は $0.07\sim 25$ であることが好ましい。 $0.07$ 未満であると細孔の形成が不完全であり、 $25$ を超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。特に、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを水のみを反応溶媒として用いる場合には、骨格原料は、

$0.01\text{mol/l}$ 以上 $0.2\text{mol/l}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.05\sim 0.12\text{mol/l}$ である。また、界面活性剤/骨格原料（典型的にはSi）のモル比は、好ましくは、 $0.07\sim 20$ であり、より好ましくは $3\sim 20$ である。

【0061】また、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを、水/メタノール混合溶媒中で用いる場合には、骨格原料の濃度は、 $0.02\text{mol/l}$ 以上 $0.15\text{mol/l}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.05\sim 0.11\text{mol/l}$ である。また、界面活性剤/骨格原料（典型的にはSi）のモル比は、 $0.6\sim 25$ であることが好ましい。 $0.6$ 未満であると、細孔の形成が不完全であり、 $25$ を超えると細孔径の均一性が低下するからである。

【0062】さらに、デシルトリメチルアンモニウムハライドを水/メタノール混合溶媒中で用いる場合には、 $0.01\text{mol/l}$ 以上 $0.15\text{mol/l}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $0.02\sim 0.11\text{mol/l}$ である。また、界面活性剤/骨格原料（典型的にはSi）（モル比）は、 $0.07\sim 15$ であることが好ましい。 $0.07$ 未満であると、細孔の形成が不完全であり、 $15$ を超えると細孔の均一性が低下するからである。なお、以上の界面活性剤濃度及び骨格原料濃度は、本方法において製造方法（2）を使用する場合により好ましく適用される。

【0063】反応系のpH、温度等については、それぞれ製造方法（1）及び（2）において使用しうる条件を採用でき、また、好ましい条件を好ましく採用できる。特に、アルキルアルコキシシランやテトラアルコキシシランを骨格原料として、オクチルトリメチルアンモニウムハライドあるいはデシルトリメチルアンモニウムハライドを界面活性剤として使用する場合には、水酸化ナトリウムを反応系において、骨格原料に対して $10\sim 40$ モル%の割合で使用することが好ましい。 $10$ モル%未満であると、細孔の形成が不完全であり、 $40$ モル%を超えると固体が析出しにくいからである。

【0064】反応時間は、反応系によって適宜異なり得るが、典型的には、 $1$ 時間～ $48$ 時間であり、これを超える時間にわたって行ってもよい。

【0065】その後、界面活性剤を除去する。界面活性剤は、加熱処理（例えば、 $550^\circ\text{C}$ で $6$ 時間程度）することにより除去することが好ましい。

【0066】界面活性剤を除去後、酸又は3価以上の金属イオンと酸との塩の溶液に、界面活性剤除去後の多孔体を添加し、多孔体と酸又は塩とを接触させる。酸は、単独でまたは、3価以上の金属イオンとの塩として、多孔体と接触させることができる。ここで、酸とは、無機酸又は有機酸であり、無機酸としては、特に限定しないが、塩酸、硫酸、炭酸、及び硝酸からなる群から選択される一またはそれ以上の酸であることが好ましい。ま

た、有機酸としては、特に限定しないが、酢酸、シュウ酸、フタル酸、及び脂肪酸からなる群から選択される一またはそれ以上の酸であることが好ましい。酸を単独で、多孔体と接触させる場合には、無機酸としては、塩酸又は硝酸が好ましく、より好ましくは塩酸である。また、同じく有機酸としては、酢酸を用いることが好ましい。なお、酸は、水溶液として接触されるのが好ましい。

【0067】3価以上の金属イオンとしては、アルミニウムイオン ( $Al^{3+}$ )、第二鉄イオン ( $Fe^{2+}$ )、チタンイオン ( $Ti^{4+}$ )、バナジウムイオン ( $V^{5+}$ )、ジルコニウムイオン ( $Zr^{4+}$ )、ガリウムイオン ( $Ga^{3+}$ )、ルテニウムイオン ( $Ru^{3+}$ ) 等をあげることができ、好ましくは、アルミニウムイオン ( $Al^{3+}$ ) 又は第二鉄イオン ( $Fe^{2+}$ ) であり、さらに好ましくは第二鉄イオン ( $Fe^{2+}$ ) である。また、金属イオンと塩を形成する酸としては、上記した無機酸及び有機酸のうちいずれか1種以上を用いることができるが、硝酸又はシュウ酸が好ましい。なお、3価以上の金属イオンと酸との塩を用いる場合、当該塩中に、当該金属イオンは少なくとも1個備えていけばよい。なお、塩は、水溶液として接触されるのが好ましい。かかる塩としては、例えば、硝酸アルミニウム、硝酸第二鉄、シュウ酸チタニルアンモニウム、塩化バナジウム、硝酸ジルコニウム、硝酸ガリウム、塩化ルテニウム等を挙げることができ、好ましくは、硝酸アルミニウム、及び硝酸第二鉄であり、さらに好ましくは硝酸第二鉄である。

【0068】酸単独で多孔体と接触させる場合には、反応溶液中における酸の濃度は、0.001~1規定が好ましい。0.001規定未満であると、骨格原料に対する割合が不十分なため、耐湿性が損なわれるおそれがあり、1規定を超えると酸性度が強すぎて細孔の一部が破壊される場合があるからである。より好ましくは、0.01~0.5規定とする。塩として多孔体と接触させる場合には、反応溶液中における塩の濃度は、0.001~5mol/lが好ましい。0.001mol/l未満であると、骨格原料に対する割合が不十分なため、耐湿性が損なわれるおそれがあり、5mol/lを超えると酸性度が強すぎて細孔の一部が破壊される場合があるからである。より好ましくは、0.01~0.5mol/lとする。

【0069】接触させる際の反応系の温度は、0~100℃以下であることが好ましい。より好ましくは30~70℃である。酸又は塩との接触工程の後、多孔体を含む溶液をろ過し、多孔体をろ取り、乾燥する。好ましくは、ろ取した多孔体を、100℃以上で加熱処理する。好ましくは100℃~600℃で加熱処理する。加熱処理時間は、好ましくは、1~24時間である。かかる加熱処理により、余分な酸又は塩の成分が除去される。

【0070】このような接触工程、あるいは接触工程と

それに続く加熱処理工程を経た多孔体は、耐湿性や耐熱水性が向上されている。例えば、かかる多孔体を、80℃の熱水に24時間浸漬した後に、水蒸気吸着等温線を測定すると、細孔径及び規則正しい細孔配列に起因すると思われる、細孔径に対応する特定の相対蒸気圧で顕著な吸着量の増加が観察された。このことは、熱水処理後のX線回折パターンからも確認されており、細孔間隔に起因するピークd100の存在が確認されており、熱水処理後の多孔体構造の保持が確認されている。

【0071】本製造方法によって得られる多孔体は、水蒸気吸着等温線の相対蒸気圧が10%及び25%において、それぞれ、0.1g/g以下及び0.2g/g以上の水蒸気吸着能を備える多孔体である。また、相対蒸気圧が10%以上25%以下のいずれかの2点における水蒸気吸着量の差が、0.12g/g以上である、多孔体でもある。特に、80℃の熱水に24時間浸漬する処理後の水蒸気吸着等温線においてこのような水蒸気吸着能が得られる。かかる多孔体により、耐湿性及び耐熱水性に優れ、かつ低い相対蒸気圧下で高い水蒸気吸着能を備える水蒸気吸着材料が提供される。なお、本製造方法で得られる多孔体は、Cranston-Inklay法やBJH法等によって得られる中心細孔直径が、1.3~1.8nmであることが好ましい。

#### 【0072】多孔体の製造方法(5)

本発明は、製造しようとする多孔体の骨格原料の溶液中における濃度が0.4mol/l以下、界面活性剤/骨格原料のモル比が0.1以上10以下である溶液中で、前記骨格原料を縮合させる工程と、縮合物から界面活性剤を除去する工程、とを備え、前記骨格原料は、金属元素としてSiとAlを含む、多孔体の製造方法を提供する。この方法によると、耐湿性の良好な多孔体を得られ、これにより水蒸気吸脱着材料として好ましい多孔体を得られる。

【0073】この方法は、上記した製造方法のうち、製造方法(1)に典型的に開示される層状シリケートの層間架橋法以外の多孔体の製造方法に適用される。具体的には、製造方法(2)に対して適用することができ、また、製造方法(2)を採用する製造方法(4)に適用することができる。

【0074】製造方法(2)に適用する場合には、製造方法(2)に記載されるSi含有骨格原料の他に、Al含有骨格原料を用いる。例えば、アルミン酸のアルキルエステルやアルミン酸ナトリウム ( $NaAlO_2$ ) 等のアルミン酸塩等の各種アルミン酸誘導体、硝酸アルミニウム ( $Al(NO_3)_3$ ) 等の各種アルミニウム塩を用いることができる。

【0075】また、界面活性剤は製造方法(2)に記載されるものを使用できるが、好ましくは、アルキルトリメチルアンモニウム化合物を用いることが好ましく、より好ましくは、オクチルトリメチルアンモニウムハライ

ド又はデシルトリメチルアンモニウムハライドを使用する。ハライドは、塩素あるいは臭素であることが好ましい。

【0076】好ましい骨格原料の濃度は、 $0.01\text{mol/l}$ ～ $0.2\text{mol/l}$ である。 $0.01\text{mol/l}$ 未満であると生成粒子が非常に微小であり、回収が困難になりやすく、 $0.2\text{mol/l}$ を超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎるからである。また、界面活性剤/骨格原料 (SiとAl) のモル比は、好ましくは  $0.07$  以上  $25$  以下であることが好ましい。 $0.07$  未満であると、細孔の形成が不完全であり、 $25$  を超えると細孔の均一性が損なわれるからである。特に好ましくは、 $0.1$ ～ $10$  である。

【0077】特に、骨格原料におけるSiとAlとの合計モル数に対するAlのモル数の比は、 $0.0005$ ～ $0.2$  であることが好ましい。 $0.0005$  未満であると、耐湿性が低下するおそれがあり、 $0.2$  を超えると細孔径の均一性が損なわれる場合があるからである。より好ましくは、 $0.001$ ～ $0.2$  であり、さらに好ましくは、 $0.01$ ～ $0.1$  である。さらに、好ましくは、 $0.02$ ～ $0.06$  である。

【0078】なお、本製造方法は、好ましくは、製造方法(2)に適用でき、したがって、好ましくは、製造方法(2)に使用される骨格原料を使用でき、より好ましくは、テトラアルコキシシランあるいはアルキルアルコキシシランを骨格原料とし、さらに好ましくは、炭素数1～4のアルコキシ基を3個あるいは4個有するテトラアルコキシシランあるいはアルキルアルコキシシランであり、特に好ましくはかかるアルコキシ基を備えるテトラアルコキシシランを使用できる。典型的には、テトラエトキシシランやテトラメトキシシランである。

【0079】以下、特に製造方法(2)に適用する場合の濃度について説明する。反応系における界面活性剤の濃度は、特に限定しないが、オクチルトリメチルアンモニウムハライドの場合は、臨界ミセル濃度以下であることが好ましい。臨界ミセル濃度以下であると、均一で孔径の小さい細孔を有する多孔体が得られやすいからである。例えば、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを水のみを反応溶媒として用いる場合、 $0.05\text{mol/l}$ 以上 $0.15\text{mol/l}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.13\text{mol/l}$ 以下である。また、水/メタノール混合溶媒を用いる場合には、 $0.1\text{mol/l}$ 以上 $0.5\text{mol/l}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.12$ ～ $0.2\text{mol/l}$  である。また、デシルトリメチルアンモニウムハライドを水/メタノール混合溶媒を用いる場合には、 $0.01\text{mol/l}$ 以上 $0.15\text{mol/l}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.03$ ～ $0.1\text{mol/l}$  である。

【0080】オクチルトリメチルアンモニウムハライド

を水のみを反応溶媒として用いる場合には、骨格原料は、 $0.01\text{mol/l}$ 以上 $0.2\text{mol/l}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.05$ ～ $0.12\text{mol/l}$  である。また、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを、水/メタノール混合溶媒中で用いる場合には、骨格原料の濃度は、 $0.02\text{mol/l}$ 以上 $0.15\text{mol/l}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.05$ ～ $0.11\text{mol/l}$  である。さらに、デシルトリメチルアンモニウムハライドを水/メタノール混合溶媒中で用いる場合には、骨格原料の濃度は $0.01\text{mol/l}$ 以上 $0.15\text{mol/l}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $0.02$ ～ $0.11\text{mol/l}$  である。

【0081】また、反応系のpH、温度等については、それぞれ製造方法(2)において使用しうる条件を採用でき、また、好ましい条件を好ましく採用できる。特に、テトラアルコキシシランやアルキルアルコキシシランを骨格原料として、オクチルトリメチルアンモニウムハライドあるいはデシルトリメチルアンモニウムハライドを界面活性剤として使用する場合には、水酸化ナトリウムを反応系において、骨格原料に対して $10$ ～ $40$ モル%の割合で使用することが好ましい。 $10$ モル%未満であると、細孔の形成が不完全であり、 $40$ モル%を超えると固体が析出しにくいからである。

【0082】反応時間は、反応系によって適宜異なり得るが、典型的には、 $1$ 時間～ $48$ 時間であり、これを超える時間にわたって行ってもよい。

【0083】その後、界面活性剤を除去する。これにより骨格にSiとAlとを含有する多孔体が得られる。すなわち、 $\text{--Si--O--}$ の結合の他、 $\text{--Al--O--}$ 結合を有する、網状高分子骨格(金属酸化物の骨格)を有する多孔体が得られる。なお、界面活性剤は、加熱処理(例えば、 $55^\circ\text{C}$ で $6$ 時間程度)することにより除去することが好ましい。

【0084】このようにして得られた多孔体は、耐湿性に優れており、 $80^\circ\text{C}$ の熱水に $24$ 時間浸漬した前後のX線回折パターンによれば、細孔間隔に起因するピークにほとんど変化はなく、熱水に浸漬しても細孔構造の変化のない多孔体となっている。また、得られた多孔体を、一晩水に浸漬した後、水蒸気吸着等温線の測定を行うと、相対蒸気圧が $8\%$ 及び $18\%$ での水蒸気吸着量がそれぞれ、 $0.1\text{g/g}$ 以下及び $0.18\text{g/g}$ 以上の水蒸気吸着能を有する多孔体が得られる。特に、骨格中にSiとAlとを含有し、骨格原料におけるSiとAlとの合計のモル数に対するAlのモル数の比(骨格におけるSiとAlとの合計のモル数に対するAlのモル数の比)が、 $0.12$ 未満(より好ましくは、 $0.01$ 以上 $0.1$ 以下、さらに好ましくは $0.08$ 以下)の場合に、かかる多孔体が容易に得られる。さらに、このモル比が、 $0.02$ ～ $0.06$  であると、相対蒸気圧 $8\%$ 及

び18%での水蒸気吸着量がそれぞれ、0.1g/g以下及び0.20g/g以上の水蒸気吸着能を有する多孔体が得られる。また、相対蒸気圧が8%以上18%以下の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が0.12g/g以上の多孔体を得られる。また、得られる多孔体を80°Cの熱水に24時間浸漬後、X線回折パターンにおいては、細孔間隔に起因するピークd100が観察され、熱水後にも細孔構造が保持されており、熱水試験による細孔構造の崩壊は観察されない。すなわち、本製造方法によれば、低い相対蒸気圧下において高い水蒸気吸着能を有し、かつ、耐熱水性（耐湿性も含む）の良好な多孔体を得られる。かかる多孔体は、水蒸気吸着材料として有用である。なお、本製造方法で得られる多孔体は、Cranston-Inklay法やBJH法等によって得られる中心細孔直径が、1.0～1.5nmであることが好ましい。

#### 【0085】

【実施例】多孔体の製造方法（1）に対応する実施例群  
実施例1

水1lにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド25gおよびジケイ酸ナトリウム5gを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸約25mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成した。本シリカ多孔体は、均一で、しかも小さな細孔が形成されているので、細孔径に対応した特定の相対蒸気圧で吸着量が顕著に増加する。相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.25g/gであった。

#### 【0086】実施例2

水1lにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド37gおよびジケイ酸ナトリウム25gを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸約125mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.22g/gであった。

#### 【0087】実施例3

水1lにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド15.1gおよびジケイ酸ナトリウム10gを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸約50mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水

に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.24g/gであった。

#### 【0088】比較例1

水1lにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド25gおよびジケイ酸ナトリウム50gを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸約250mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.12g/gであった。

#### 【0089】比較例2

水1lにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド126gおよびジケイ酸ナトリウム10gを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸約50mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.08g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.15g/gであった。

#### 【0090】比較例3

5gのδ型ジケイ酸ナトリウムを100mlの水に分散後、30分攪拌することによりカネマイトを調製した。濾過後、濃度が0.14mol/lのオクチルトリメチルアンモニウムブロミド溶液70mlにカネマイトを分散し、70°Cで3時間攪拌した。2規定塩酸で中和し、pHを8.5に調整した。その後、3時間攪拌して白色粉末を分離ろ過した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成後の粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%、28%、32%での水蒸気吸着量は、それぞれ、0.06g/g、0.16g/g、0.21g/gであった。

【0091】製造方法（2）に対応する実施例群  
実施例4

水950mlにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド100g、テトラメチルシラン15.2g及び1mol/lの水酸化ナトリウム溶液50mlを添加した。70°Cに昇温後、1時間攪拌した。次いで2規定塩酸約50mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25°Cで水蒸気



吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.24 g/gであった。

#### 【0092】実施例5

水975mlにオクチリメチルアンモニウムブロミド25g、テトラメキシラン7.6g及び1mol/lの水酸化ナトリウム溶液25mlを添加した。70℃に昇温後、1時間攪拌した。次いで2規定塩酸約25mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.22 g/gであった。

#### 【0093】実施例6

水900mlにオクチリメチルアンモニウムブロミド17.6g、テトラメキシラン30.4g及び100mlの1mol/l水酸化ナトリウム溶液を添加した。70℃に昇温後、1時間攪拌した。次いで2規定塩酸約100mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.21 g/gであった。

#### 【0094】比較例4

水750mlにオクチリメチルアンモニウムブロミド25g、テトラメキシラン76g及び1mol/lの水酸化ナトリウム溶液250mlを添加した。70℃に昇温後、1時間攪拌した。次いで2規定塩酸約250mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.11 g/gであった。

#### 【0095】比較例5

水950mlに、オクチリメチルアンモニウムブロミド151gテトラメキシラン15g及び1mol/lの水酸化ナトリウム溶液50mlを添加した。70℃に昇温後、1時間攪拌した。次いで2規定塩酸約50mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.07 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸

気吸着量は0.14 g/gであった。

#### 【0096】実施例8

水750ml、メタノール250mlにデシトリメチルアンモニウムブロミド15.4gおよび1規定水酸化ナトリウムを22.8ml添加した。そこにテトラメキシラン13.2gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.32 g/gであった。

#### 【0097】実施例9

水600ml、メタノール400mlにデシトリメチルアンモニウムブロミド46.2gおよび1規定水酸化ナトリウムを5.6ml添加した。そこにテトラメキシラン3.3gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.28 g/gであった。

#### 【0098】実施例10

水900ml、メタノール100mlにデシトリメチルアンモニウムブロミド8.4gおよび1規定水酸化ナトリウムを39.4ml添加した。そこにテトラメキシラン22.8gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.25 g/gであった。

#### 【0099】比較例6

水750ml、メタノール250mlにデシトリメチルアンモニウムブロミド8.4gおよび1規定水酸化ナトリウムを52.5ml添加した。そこにテトラメキシラン30.4gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.17 g/gであった。

#### 【0100】比較例7

水900ml, メタノール100mlにデシルトリメチルアンモニウムブロミド 84g および1規定水酸化ナトリウムを39.4ml添加した。そこにテトラメチシラン22.8gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晚放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晚放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.08 g/g, 相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.13g/gであった。

#### 【0101】実施例11

水960ml, メタノール40mlにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド 37.8gおよび1規定水酸化ナトリウムを22.8ml添加した。そこにテトラメチシラン13.2gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晚放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晚放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g, 相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.21 g/gであった。

#### 【0102】実施例12

水800ml, メタノール200mlにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド 126.1gおよび1規定水酸化ナトリウムを7.94ml添加した。そこにテトラメチシラン4.6gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晚放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晚放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g, 相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.21 g/gであった。

#### 【0103】実施例13

水900ml, メタノール100mlにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド 30.3gおよび1規定水酸化ナトリウムを36.8ml添加した。そこにテトラメチシラン21.3gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晚放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晚放置した。吸引ろ過後自然乾燥して、25°Cで水蒸気吸着測定を行った。相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g, 相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.23 g/gであった。

#### 【0104】比較例8

水900ml, メタノール100mlにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド 37.8gおよび1規定水酸化ナトリウムを78.9ml添加した。そ

こにテトラメチシラン45.7gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晚放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晚放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.08 g/g, 相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.16 g/gであった。

#### 【0105】比較例9

水800ml, メタノール200mlにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド 201gおよび1規定水酸化ナトリウムを78.9ml添加した。そこにテトラメチシラン45.7gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晚放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晚放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.08 g/g, 相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.13 g/gであった。

#### 【0106】比較例10

29重量%のデシルトリメチルアンモニウムブロミド水溶液をイオン交換樹脂に通して、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を得た。この溶液50.75gに8.75gのテトラエトキシシランを添加して1時間攪拌した。ポリプロピレン製容器に移し替えた後にスチームボックスで24時間加熱した。生成物をろ過後、温水およびアセトンで洗浄した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%、28%、32%での水蒸気吸着量は、それぞれ0.06 g/g、0.12 g/g、0.28 g/gであった。

#### 【0107】比較例11

18.7gのケイ酸ソーダ粉末を水30gに溶解後、10gの水に1.2gの濃硫酸を混合した液を加えた。10分攪拌後、オクチルトリメチルアンモニウムブロミド11.6gを含む29重量%の水溶液を添加した。30分攪拌後、オートクレーブ容器に入れ、140°Cで2日間加熱した。生成物をろ過後、水で洗浄した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、水蒸気圧が10%、28%、32%での水蒸気吸着量は、それぞれ0.07 g/g、0.15 g/g、0.22 g/gであった。

【0108】多孔体の製造方法(3)に対応する実施例群



## 実施例 15

水11にオクチリチルアンモニウムブロミド 25gおよびジケイ酸ナトリウム10gを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH10.2までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.32g/gであった。

## 【0109】実施例 16

水11にオクチリチルアンモニウムブロミド 25gおよびジケイ酸ナトリウム10gを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH9までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.28g/gであった。

## 【0110】比較例 12

水11にオクチリチルアンモニウムブロミド 25gおよびジケイ酸ナトリウム10gを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH8までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.23g/gであった。

## 【0111】実施例 17

水11にデシトリチルアンモニウムブロミド 28.2gおよびジケイ酸ナトリウム50gを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH10までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が20%での水蒸気吸着量は0.08 g/g、相対蒸気圧が35%での水蒸気吸着量は0.41g/gであった。

## 【0112】実施例 18

水750mlにデシトリチルアンモニウムブロミド 28.2g、テトラメチシラン76.1g及び1mol/lの水酸化ナトリウム溶液250mlを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH9.0までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を

を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が20%での水蒸気吸着量は0.08g/g、相対蒸気圧が35%での水蒸気吸着量は0.38g/gであった。

## 【0113】比較例 13

水11にデシトリチルアンモニウムブロミド 28.2gおよびジケイ酸ナトリウム50gを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH7.5までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が20%での水蒸気吸着量は0.11g/g、相対蒸気圧が35%での水蒸気吸着量は0.33g/gであった。

## 【0114】実施例 19

水11にドデシトリチルアンモニウムブロミド 30.8gおよびジケイ酸ナトリウム50gを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH10.1までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が25%での水蒸気吸着量は0.09 g/g、相対蒸気圧が40%での水蒸気吸着量は0.45g/gであった。

## 【0115】実施例 20

水750mlにドデシトリチルアンモニウムブロミド 30.8g、テトラメチシラン76.1g及び1mol/lの水酸化ナトリウム溶液250mlを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH9.5までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が25%での水蒸気吸着量は0.08g/g、相対蒸気圧が40%での水蒸気吸着量は0.41g/gであった。

## 【0116】比較例 14

水11にドデシトリチルアンモニウムブロミド 30.8gおよびジケイ酸ナトリウム50gを添加した。70°Cに昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH7.5までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550°Cで焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25°Cで水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が25%での水蒸気吸着量は0.10g/g、相対蒸気圧が40%での水蒸気吸着量は0.38g/g

gであった。

#### 【0117】実施例21

水1lにテトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド33.6gおよびジケイ酸ナトリウム50gを添加した。70℃に昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH9.5までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が30%での水蒸気吸着量は0.09 g/g、相対蒸気圧が50%での水蒸気吸着量は0.50g/gであった。

#### 【0118】実施例22

水750mlにテトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド33.6g、テトラメトキシシラン76.1g及び1mol/lの水酸化ナトリウム溶液250mlを添加した。70℃に昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH9.0までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が30%での水蒸気吸着量は0.09g/g、相対蒸気圧が50%での水蒸気吸着量は0.50g/gであった。

#### 【0119】比較例15

水1lにテトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド33.6gおよびジケイ酸ナトリウム50gを添加した。70℃に昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH7.5までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が30%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が50%での水蒸気吸着量は0.45g/gであった。

#### 【0120】実施例23

水1lにヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド36.4gおよびジケイ酸ナトリウム50gを添加した。70℃に昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH9.5までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が40%での水蒸気吸着量は0.12 g/g、相対蒸気圧が60%での水蒸気吸着量は0.65g/gであった。

#### 【0121】実施例24

水750mlにヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド36.4g、テトラメトキシシラン76.1g及び1mol/lの水酸化ナトリウム溶液250mlを添加した。70℃に昇温後、3時間攪拌し

た。次いで2規定塩酸を滴下し、pH9.0までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が40%での水蒸気吸着量は0.14 g/g、相対蒸気圧が60%での水蒸気吸着量は0.64g/gであった。

#### 【0122】比較例16

水1lにヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド33.6gおよびジケイ酸ナトリウム50gを添加した。70℃に昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸を滴下し、pH7.5までpHを下げた後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色沈殿物を回収した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550℃で焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25℃で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が40%での水蒸気吸着量は0.16g/g、相対蒸気圧が60%での水蒸気吸着量は0.54g/gであった。

#### 【0123】製造方法(4)に対応する実施例群 実施例25

デシルトリメチルアンモニウムブロミド1.54g、1規定水酸化ナトリウム2.28g、水72.7g、メタノール25gを混合後、テトラメトキシシラン(TMO S)1.32gを添加したところ、多孔体—界面活性剤複合体が析出してきた。室温で8時間攪拌して一晩放置した後、吸引ろ過・水再分散を2回繰り返した。再び、吸引ろ過後、45℃で3日間乾燥した。この粉末を、550℃で6時間加熱処理することにより、細孔中の界面活性剤を除去した。この粉末0.5gを0.1規定の塩酸水溶液20gに50℃で20時間浸漬した。ろ過後、再び、550℃で6時間加熱処理した。この粉末を、80℃の熱水に24時間浸漬した後(以下、耐熱水試験ともいう。)、水蒸気吸着等温線の測定を行った。P/P0=0.10及びP/P0=0.25での水蒸気吸着量は、それぞれ、0.07g/g、0.26g/gであった。水蒸気吸着等温線を図1に示すが、本多孔体は、均一でしかも小さな細孔が形成されているので、細孔径に対応した特定の相対蒸気圧で吸着量が顕著に増加することがわかる。耐熱水試験前後のX線回折パターンを図2に示すが、細孔間隔に起因するピークd100が存在しており、耐熱水試験後も均一な径を有する多孔体構造を保持していることがわかる。

#### 【0124】比較例17

デシルトリメチルアンモニウムブロミド1.54g、1規定水酸化ナトリウム2.28g、水72.7g、メタノール25gを混合後、テトラメトキシシラン1.32gを添加したところ、多孔体—界面活性剤複合体が析出してきた。室温で8時間攪拌して一晩放置した後、吸引ろ過・水再分散を2回繰り返した。再び、吸引ろ過後、

45℃で3日間乾燥した。550℃で6時間加熱処理することにより、細孔内中の界面活性剤を除去した。この粉末を、80℃の熱水に24時間浸漬した後、水蒸気吸着等温線の測定を行った。図1に示すように、 $P/P_0 = 0.10$ 及び $P/P_0 = 0.25$ での水蒸気吸着量は、それぞれ、 $0.06\text{ g/g}$ 、 $0.13\text{ g/g}$ であった。試験前後のX線パターンを図3に示すが、細孔間隔に起因するピークd100も多少存在しているが、低角側が立ち上がっており、シリカゲルの生成が示唆される。耐熱水試験により、細孔が破壊され、不均一な孔成分が生成したことを示す。

#### 【0125】比較例18

Bull. Chem. Soc. Japan., 69, 1449 (1996)等に準じて、オクチルトリメチルアンモニウムブロミド2.5gを水100gに溶解後、ジケイ酸ナトリウム5gを添加した。70℃で3時間攪拌後、2規定塩酸でpH8.5まで中和した。さらに3時間攪拌を行い一晩放置した後、吸引ろ過・水再分散を2回繰り返した。再び、再び、吸引ろ過後、45℃で3日間乾燥して、界面活性剤を含む多孔体を得た。この粉末を、550℃で6時間加熱処理することにより、細孔内の界面活性剤を除去した。この粉末を、80℃の熱水に24時間浸漬した後、水蒸気吸着等温線の測定を行った。 $P/P_0 = 0.10$ 及び $P/P_0 = 0.25$ での水蒸気吸着量は、それぞれ、 $0.08\text{ g/g}$ 、 $0.12\text{ g/g}$ であった。

#### 【0126】実施例26

デシルトリメチルアンモニウムブロミド1.54g、1規定水酸化ナトリウム2.28g、水72.7g、メタノール2.5gを混合後、テトラメトキシシラン(TMOS)1.32gを添加したところ、多孔体—界面活性剤複合体が析出してきた。室温で8時間攪拌して一晩放置した後、吸引ろ過・水再分散を2回繰り返した。再び、吸引ろ過後、45℃で3日間乾燥した。この粉末を、550℃で6時間加熱処理した。この粉末0.5gを、 $0.005\text{ mol/l}$ の硝酸アルミニウム( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ )水溶液20gに、50℃で20時間浸漬した。ろ過後、再び、550℃で6時間加熱処理した。この粉末を、80℃の熱水に24時間浸漬した後、水蒸気吸着等温線の測定を行った。 $P/P_0 = 0.10$ 及び $P/P_0 = 0.25$ での水蒸気吸着量は、それぞれ、 $0.07\text{ g/g}$ 、 $0.24\text{ g/g}$ であった。水蒸気吸着等温線を図4に示す。

#### 【0127】実施例27

デシルトリメチルアンモニウムブロミド1.54g、1規定水酸化ナトリウム2.28g、水72.7g、メタノール2.5gを混合後、テトラメトキシシラン(TMOS)1.32gを添加したところ、多孔体—界面活性剤複合体が析出してきた。室温で8時間攪拌して一晩放置した後、吸引ろ過・水再分散を2回繰り返した。再び、

吸引ろ過後、45℃で3日間乾燥した。この粉末を、550℃で6時間加熱処理して、細孔中の界面活性剤を除去した。この粉末0.5gを、 $0.005\text{ mol/l}$ の硝酸第二鉄( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ )水溶液20gに、50℃で20時間浸漬した。ろ過後、再び、550℃で6時間加熱処理した。この粉末を、80℃の熱水に24時間浸漬した後、水蒸気吸着等温線の測定を行った。 $P/P_0 = 0.10$ 及び $P/P_0 = 0.25$ での水蒸気吸着量は、それぞれ、 $0.07\text{ g/g}$ 、 $0.25\text{ g/g}$ であった。水蒸気吸着等温線を図4に示す。

#### 【0128】実施例28

オクチルトリメチルアンモニウムブロミド3.78g、1規定水酸化ナトリウム2.28g、水92.7g、メタノール5gを混合後、テトラメトキシシラン(TMOS)1.32gを添加したところ、多孔体—界面活性剤複合体が析出してきた。室温で8時間攪拌して一晩放置した後、吸引ろ過・水再分散を2回繰り返した。再び、吸引ろ過後、45℃で3日間乾燥した。この粉末を、550℃で6時間加熱処理した。この粉末0.5gを、 $0.005\text{ mol/l}$ のシュウ酸チタニルアンモニウム水溶液20gに、50℃で20時間浸漬した。ろ過後、再び、550℃で6時間加熱処理した。この粉末を、80℃の熱水に24時間浸漬した後、水蒸気吸着等温線の測定を行った。 $P/P_0 = 0.10$ 及び $P/P_0 = 0.25$ での水蒸気吸着量は、それぞれ、 $0.09\text{ g/g}$ 、 $0.21\text{ g/g}$ であった。

#### 【0129】実施例29

デシルトリメチルアンモニウムブロミド1.54g、1規定水酸化ナトリウム2.28g、水72.7g、メタノール2.5gを混合後、テトラメトキシシラン(TMOS)1.32gを添加したところ、多孔体—界面活性剤複合体が析出してきた。室温で8時間攪拌して一晩放置した後、吸引ろ過・水再分散を2回繰り返した。再び、吸引ろ過後、45℃で3日間乾燥した。この粉末を、550℃で6時間加熱処理して、細孔中の界面活性剤を除去した。この粉末0.5gを、0.01規定の酢酸水溶液20gに、50℃で20時間浸漬した。ろ過後、再び、550℃で6時間加熱処理した。この粉末を、80℃の熱水に24時間浸漬した後、水蒸気吸着等温線の測定を行った。 $P/P_0 = 0.10$ 及び $P/P_0 = 0.25$ での水蒸気吸着量は、それぞれ、 $0.08\text{ g/g}$ 、 $0.23\text{ g/g}$ であった。

#### 【0130】製造方法(5)に対応する実施例群 実施例30

デシルトリメチルアンモニウムブロミド1.54g、1規定水酸化ナトリウム2.28g、水71.7g、メタノール2.5gを混合後、アルミン酸ナトリウム( $\text{NaAlO}_2$ 、純度78%)0.046gを水1gに溶解して添加した。次いで、テトラメトキシシラン(TMOS)1.25g(Si/Alのモル比95/5)を添加した

ところ、多孔体—界面活性剤複合体が析出してきた。室温で8時間攪拌して一晩放置した後、吸引ろ過・水再分散を2回繰り返した。再び、吸引ろ過後、45℃で3日間乾燥した。この粉末を、550℃で6時間加熱処理して、細孔中の界面活性剤を除去した。この粉末を、一晩水に浸漬後、水蒸気吸着等温線の測定を行った。結果は図5に示すように、 $P/P_0=0.08$ 及び $P/P_0=0.18$ での水蒸気吸着量は、それぞれ、 $0.07\text{ g/g}$ 、 $0.21\text{ g/g}$ であった。また、この粉末を、80℃の熱水に浸漬し、24時間耐熱水試験を行った。試験前後のX線回折パターンを図6に示すが、細孔間隔に起因するピークd100が存在しており、耐熱水試験による細孔の崩壊は見られなかった。

#### 【0131】実施例31

デシルトリメチルアンモニウムブロミド1.54g、1規定水酸化ナトリウム2.28g、水70.7g、メタノール25gを混合後、アルミン酸ナトリウム( $\text{NaAlO}_2$ 、純度78%)0.109gを水2gに溶解して添加した。次いで、テトラメトキシシラン(TMOS)1.16g( $\text{Si/Al}$ のモル比88/12)を添加したところ、多孔体—界面活性剤複合体が析出してきた。室温で8時間攪拌して一晩放置した後、吸引ろ過・水再分散を2回繰り返した。再び、吸引ろ過後、45℃で3日間乾燥した。この粉末を、550℃で6時間加熱処理して、細孔中の界面活性剤を除去した。この粉末を、80℃の熱水に一晩に浸漬した後、水蒸気吸着等温線の測定を行った。 $P/P_0=0.08$ 及び $P/P_0=0.18$ での水蒸気吸着量は、それぞれ、 $0.1\text{ g/g}$ 、 $0.14\text{ g/g}$ であった。

#### 【0132】実施例32

デシルトリメチルアンモニウムブロミド1.54g、1規定水酸化ナトリウム2.28g、水70.7g、メタノール25gを混合後、アルミン酸ナトリウム( $\text{NaAlO}_2$ 、純度78%)0.074gを水2gに溶解して添加した。次いで、テトラメトキシシラン(TMOS)1.21g( $\text{Si/Al}$ のモル比92/8)を添加したところ、多孔体—界面活性剤複合体が析出してきた。室温で8時間攪拌して一晩放置した後、吸引ろ過・水再分散を2回繰り返した。再び、吸引ろ過後、45℃で3日間乾燥した。この粉末を、550℃で6時間加熱処理して、細孔中の界面活性剤を除去した。この粉末を、一晩水に浸漬した後、水蒸気吸着等温線の測定を行った。 $P/P_0=0.08$ 及び $P/P_0=0.18$ での水蒸気吸着量は、それぞれ、 $0.06\text{ g/g}$ 、 $0.18\text{ g/g}$ で

あった。また、この粉末を、80℃の熱水に浸漬し、24時間耐熱水試験を行った。試験後のX線回折パターンには、細孔間隔に起因するピークd100が存在しており、熱水試験による細孔の崩壊は見られなかった。

#### 【0133】実施例33

デシルトリメチルアンモニウムブロミド1.54g、1規定水酸化ナトリウム2.28g、水71.7g、メタノール25gを混合後、アルミン酸ナトリウム( $\text{NaAlO}_2$ 、純度78%)0.018gを水1gに溶解して添加した。次いで、テトラメトキシシラン(TMOS)1.29g( $\text{Si/Al}$ のモル比98/2)を添加したところ、多孔体—界面活性剤複合体が析出してきた。室温で8時間攪拌して一晩放置した後、吸引ろ過・水再分散を2回繰り返した。再び、吸引ろ過後、45℃で3日間乾燥した。この粉末を、550℃で6時間加熱処理して、細孔中の界面活性剤を除去した。この粉末を、一晩水に浸漬した後、水蒸気吸着等温線の測定を行った。 $P/P_0=0.08$ 及び $P/P_0=0.18$ での水蒸気吸着量は、それぞれ、 $0.06\text{ g/g}$ 、 $0.20\text{ g/g}$ であった。また、この粉末を、80℃の熱水に浸漬し、24時間耐熱水試験を行った。試験後のX線回折パターンには、細孔間隔に起因するピークd100が存在しており、熱水試験による細孔の崩壊は見られなかった。

#### 【0134】

【発明の効果】請求項1及び2、ならびに請求項9～18に係る発明によれば、低水蒸気圧下において高い水蒸気吸着能を備える、多孔体が提供される。請求項3～8に係る発明によれば、高い水蒸気吸着能を備える、多孔体が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例25で得られた多孔体と比較例17で得られた多孔体のそれぞれの水蒸気吸着等温線を示す図である。

【図2】実施例25で得られた多孔体を80℃の熱水に浸漬する前後のX線回折パターンを示す図である。

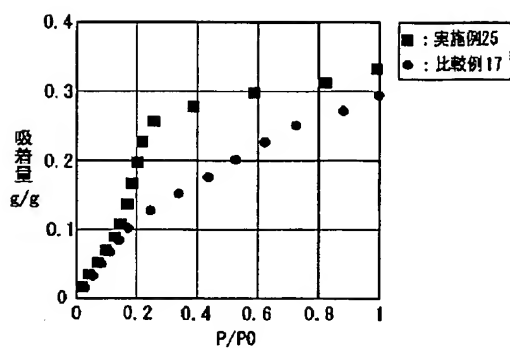
【図3】比較例17で得られた多孔体を、80℃の熱水に浸漬する前後のX線回折パターンを示す図である。

【図4】実施例26で得られた多孔体と実施例27で得られた多孔体の水蒸気吸着等温線を示す図である。

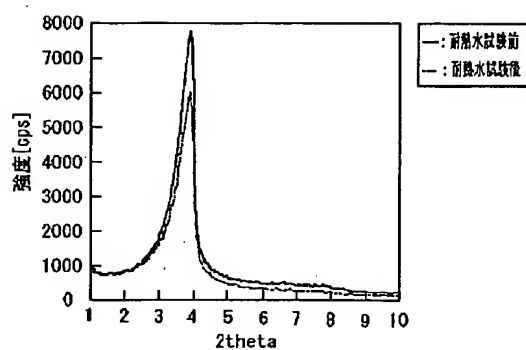
【図5】実施例30で得られた多孔体の水蒸気吸着等温線を示す図である。

【図6】実施例30により得られた多孔体の80℃の熱水に浸漬する前後のX線回折パターンを示す図である。

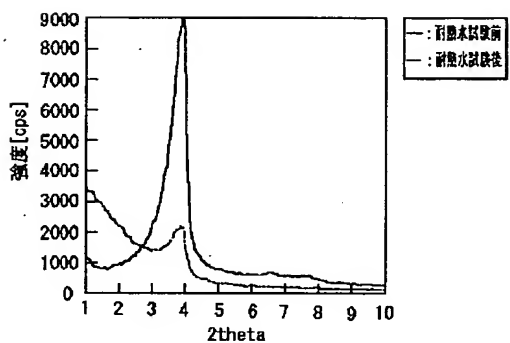
【図1】



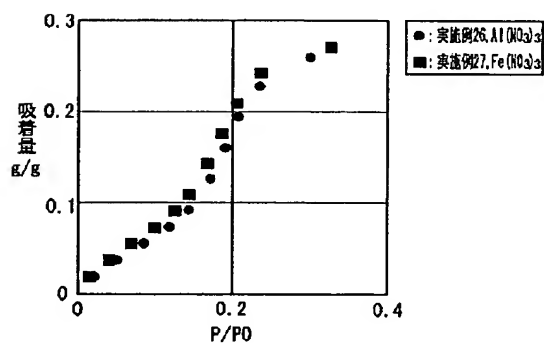
【図2】



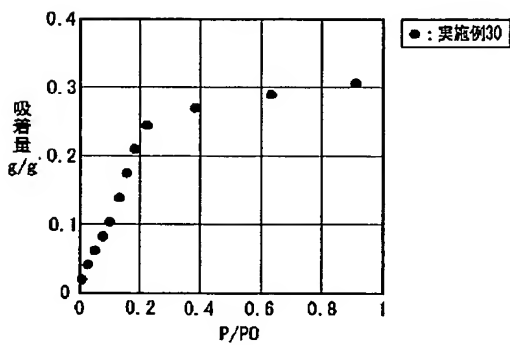
【図3】



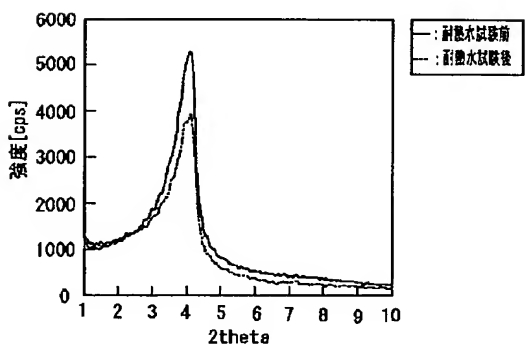
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C01B 39/00

39/02

識別記号

FI

C01B 39/00

39/02

テーマコード(参考)

(72)発明者 佐々木 有理  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 中村 忠司  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 堀井 満正  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 福嶋 喜章  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 佐藤 英明  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内  
Fターム(参考) 4D052 AA10 CA08 HA03  
4G066 AA30A AA61B AB18A AB21A  
BA36 CA43 DA01 FA03 FA21  
FA22 FA37  
4G073 BA57 BB58 BD11 BD21 CE01  
FA15 FB26 FB42 FD01 FE04  
GA13 GA19 UA06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**